

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-231447

(43)Date of publication of application : 16.08.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/10  
G09F 9/00  
G09F 9/30  
H05B 33/04  
H05B 33/12  
H05B 33/14  
H05B 33/22

(21)Application number : 2001-353682

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 19.11.2001

(72)Inventor : SEKI SHUNICHI

MORII KATSUYUKI

(30)Priority

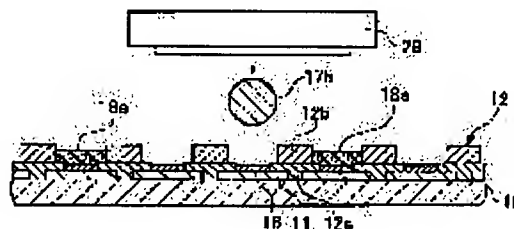
Priority number : 2000361559 Priority date : 28.11.2000 Priority country : JP

(54) METHOD OF MANUFACTURING ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE AND  
ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE AND ELECTRONIC EQUIPMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a uniform organic electroluminescence thin film causing no phase separation in manufacture of an organic electroluminescence element by an ink jet method.

SOLUTION: Delivery order to a base board of a composition is set to order few in the number of organic electroluminescence materials for constituting the composition. On the composition being the same in the number of organic electroluminescence materials for constituting this composition among the composition, delivery order to the base board is set to order causing little phase separation after forming a film of the organic electroluminescence materials for constituting the composition.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 19.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.10.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-020723

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.10.2005

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The manufacture approach of the organic electroluminescence equipment which is the manufacture approach of organic electroluminescence equipment of having the luminous layer formation process which carries out regurgitation membrane formation of two or more kinds of constituents containing an organic electroluminescence ingredient on a substrate, and the number of the organic electroluminescence ingredients which constitute said constituent makes little order regurgitation sequence over the substrate of two or more kinds of said constituents, and is characterized by carrying out regurgitation membrane formation.

[Claim 2] It is the manufacture approach of organic electroluminescence equipment of having the luminous layer formation process which carries out regurgitation membrane formation of two or more kinds of constituents containing an organic electroluminescence ingredient on a substrate. The constituent with the same number of the organic electroluminescence ingredients which constitute said constituent among said two or more kinds of constituents, The manufacture approach of the organic electroluminescence equipment which considers as the order which cannot carry out phase separation of the regurgitation sequence over a substrate easily after the organic electroluminescence ingredient which constitutes said constituent forming membranes, and is characterized by carrying out regurgitation membrane formation.

[Claim 3] The manufacture approach of the organic electroluminescence equipment according to claim 1 or 2 characterized by performing the regurgitation of the following constituent after drying the constituent breathed out previously in the regurgitation of 2 times of continuous constituents.

[Claim 4] The manufacture approach of the organic electroluminescence equipment according to claim 3 characterized by forming the 2nd electrode on said luminous layer on said substrate including the process which forms said luminous layer after the 1st electrode corresponding to two or more pixel fields, the septum which separates these two or more pixel fields, and the process which forms a hole injection / transportation layer on said two or more 1st electrodes.

[Claim 5] Organic electroluminescence equipment obtained from claim 1 by either of claims 4 using the manufacture approach of the organic electroluminescence equipment a publication.

[Claim 6] Electronic equipment characterized by coming to provide organic electroluminescence equipment according to claim 5.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] It is related with electronic equipment at organic electroluminescence equipment equipped with the electric light emitting device used for a display, the display light source, etc., and its manufacture approach list.

[0002]

[Description of the Prior Art] Development of the light emitting device using the organic substance as a spontaneous luminescence mold display replaced with a liquid crystal display is accelerating in recent years. As organic electroluminescence equipment equipped with the light emitting device which used the organic substance for the luminous layer, it is Appl.Phys.Lett.51(12) and 21. September The approach of forming low-molecular with vacuum deposition as shown from 913 pages of 1987, Appl.Phys.Lett.71(1), 7 July The approach of applying a macromolecule as shown from 34 pages of 1997 is mainly reported.

[0003] In the case of the low-molecular system ingredient, as a means of colorization, the approach of vapor-depositing and forming a different luminescent material over a mask on a desired pixel is performed. On the other hand, about the giant-molecule system ingredient, since patterning can be done minutely and easily, the colorization using the ink jet method attracts attention. The following well-known examples are known as formation of the organic electroluminescent element by the ink jet method. They are JP,7-235378,A, JP,10-12377,A, JP,10-153967,A, JP,11-40358,A, JP,11-54270,A, and JP,11-339957,A.

[0004] Moreover, from a viewpoint of component structure, in order to raise luminous efficiency and endurance, a hole injection / transportation layer is formed between an anode plate and a luminous layer in many cases (Appl.Phys.Lett.51, 913 pages of 21 September 1987). Conventionally, the film is formed by the applying methods, such as a spin coat, using a conductive polymer, for example, the poly thiophene derivative, and the poly aniline derivative (357,477 Nature, 1992) as a buffer layer, or a hole injection / transportation layer. Forming a phenylamine derivative by vacuum evaporation as a hole injection / a transportation layer in a low-molecular system ingredient is reported.

[0005] The above-mentioned ink jet method is very effective as a means which does not make useless the luminous layer ingredient which consists of an organic electroluminescence ingredient, but carries out detailed patterning membrane formation simple.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When forming the luminous layer using an organic electroluminescence ingredient by the ink jet method, the constituent which consists of this solute component and solvent is used by using an organic electroluminescence ingredient etc. as a solute component.

[0007] Only in one kind, as this constituent, the organic electroluminescence ingredient contained has that, and the constituent using two or more organic electroluminescence ingredients is also used widely. For example, mixing luminescent material and a fluorescence ingredient and changing into the light of

another wavelength the light which emitted light from luminescent material with a fluorescence ingredient is performed. Thus, when an organic electroluminescence ingredient is plurality, in order to acquire a desired luminescence property, it is required to form membranes in the condition of having mixed to homogeneity, without each organic electroluminescence ingredient dissociating.

[0008] However, the drop used in the thin film membrane formation by the ink jet method has very small short evaporation time amount. Therefore, before the solvent molecule which evaporated from the drop is fully spread from near the substrate, saturation will be reached, and even the already formed thin film will be made to remelt. And the problem on which each organic electroluminescence ingredient carries out phase separation, consequently the display engine performance of organic electroluminescence equipment deteriorates in the case of remelting often arose.

[0009] This invention enables uniform luminous layer formation which was made in view of the above-mentioned trouble, and does not have the phase separation by the ink jet method, and makes it a technical problem to offer the manufacture approach that organic electroluminescence equipment excellent in the display property can be manufactured by this. Moreover, it has a uniform luminous layer and let it be a technical problem to offer organic electroluminescence equipment excellent in display creation. Furthermore, let it be a technical problem to offer the electronic equipment using this organic electroluminescence equipment.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the organic electroluminescence equipment of this invention is the manufacture approach of organic electroluminescence equipment of having the luminous layer formation process which carries out regurgitation membrane formation of two or more kinds of constituents containing an organic electroluminescence ingredient on a substrate, and the number of the organic electroluminescence ingredients which constitute said constituent makes little order regurgitation sequence over the substrate of two or more kinds of said constituents, and it is characterized by carrying out regurgitation membrane formation.

[0011] According to this invention, as for the constituent with many organic electroluminescence ingredients, paying attention to being easy to produce the problem of phase separation, the number of organic electroluminescence ingredients presupposed that the regurgitation membrane formation is carried out after few constituents. Therefore, the phase separation by the remelting after regurgitation membrane formation can be prevented, and the organic electroluminescence equipment which was excellent in the display property can be manufactured.

[0012] Moreover, the manufacture approach of the organic electroluminescence equipment of this invention It is the manufacture approach of organic electroluminescence equipment of having the luminous layer formation process which carries out regurgitation membrane formation of two or more kinds of constituents containing an organic electroluminescence ingredient on a substrate. The constituent with the same number of the organic electroluminescence ingredients which constitute said constituent among said two or more kinds of constituents, It considers as the order which cannot carry out phase separation of the regurgitation sequence over a substrate easily after the organic electroluminescence ingredient which constitutes said constituent forming membranes, and is characterized by carrying out regurgitation membrane formation.

[0013] According to this invention, we decided to carry out after the constituent which cannot carry out phase separation of the regurgitation membrane formation of a constituent which is easy to carry out phase separation after membrane formation easily after membrane formation. Therefore, the phase separation by the remelting after regurgitation membrane formation can be prevented, and the organic electroluminescence equipment which was excellent in the display property can be manufactured.

[0014] In this invention, in the regurgitation of 2 times of continuous constituents, after drying the constituent breathed out previously, it is desirable to perform the regurgitation of the following constituent. Thereby, the phase separation by remelting can be prevented more certainly.

[0015] As for this invention, it is desirable that it is characterized by forming the 2nd electrode on said luminous layer on said substrate including the process which forms said luminous layer after the 1st electrode corresponding to two or more pixel fields, the septum which separates these two or more pixel

fields, and the process which forms a hole injection / transportation layer on said two or more 1st electrodes. In this case, by forming a septum, two or more kinds of constituents can be completely separated for every pixel field, and regurgitation membrane formation can be carried out. Therefore, it is easy to secure the independence for every luminous layer, and the organic electroluminescence equipment which was excellent in the display engine performance can be obtained. Moreover, since a hole injection / transportation layer is formed, luminous efficiency and endurance can be raised. In addition, the 2nd electrode is an anode plate, when the 1st electrode is an anode plate and cathode and the 1st electrode are cathode.

[0016] Moreover, the organic electroluminescence equipment of this invention is characterized by being obtained using the formation approach of the organic electroluminescence equipment concerning above-mentioned this invention. According to this invention, it has a uniform luminous layer and can consider as organic electroluminescence equipment excellent in the display engine performance.

[0017] Furthermore, according to the electronic equipment of this invention, it is characterized by coming to provide the organic electroluminescence equipment concerning above-mentioned this invention. According to this invention, it can consider as electronic equipment equipped with the display excellent in the display engine performance.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Next, the manufacture approach of the organic electroluminescence equipment of this operation gestalt is explained with reference to drawing 1 - drawing 7 . The manufacture approach of this operation gestalt possesses a septum formation process, a plasma treatment process, a hole injection / transportation layer formation process, a surface treatment process, a luminous layer formation process, a cathode formation process, and a closure process, and is constituted.

[0019] As shown in drawing 1 , in a septum formation process, the bank layer (septum) 12 which separates each pixel field is formed by carrying out the laminating of inorganic substance bank layer 12a and the organic substance bank layer 12b one by one on the transparent electrode 11 which consists of ITO formed in the substrate 10 with which TFT etc. is prepared beforehand if needed (not shown).

[0020] Inorganic substance bank layer 12a forms inorganic substance film, such as SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SiN, all over a substrate 10 and a transparent electrode 11 with a CVD method, a spatter, vacuum deposition, etc., carries out patterning of this inorganic substance film by etching etc. next, and forms it by preparing opening 13a in the pixel field on a transparent electrode 11. However, it shall leave inorganic substance bank layer 12a to the periphery section of a transparent electrode 11 at this time. Moreover, the thickness of inorganic substance bank layer 12a has the desirable range of 50-200nm, and especially its 150nm is good.

[0021] Next, organic substance bank layer 12b is formed all over a substrate 10, a transparent electrode 11, and inorganic substance bank layer 12a. Moreover, organic substance bank layer 12b applies what melted organic resin, such as acrylic resin and polyimide resin, to the solvent with a spin coat, a DIP coat, etc., and forms it. And organic substance bank layer 12b is etched with a photolithography technique etc., and opening 13b is prepared. As shown in drawing 1 , as for opening 13 of this organic substance bank layer 12b b, it is desirable to form a little more widely than opening 13 of inorganic substance bank layer 12a a. Thereby, the opening 13 which penetrates inorganic substance bank layer 12a and organic substance bank layer 12b is formed on a transparent electrode 11. in addition, the flat-surface configuration of opening 13 -- circular, an ellipse, a rectangular head, and a stripe -- although which configuration is sufficient, it is more desirable to give a radius of circle at a corner in the case of a square etc., since there is surface tension in an ink constituent.

[0022] Next, at a plasma treatment process, the field which shows parent ink nature, and the field which shows ink repellency are formed in the front face of the bank section 12. This plasma treatment process is divided roughly into a cooling process a parent ink chemically-modified [ which carries out the whole surface to a preheating process at parent ink nature ] degree, and a \*\* ink chemically-modified [ which makes ink repellency organic substance bank layer 12b ] degree.

[0023] At a preheating process, the substrate 10 containing the bank section 12 is heated to predetermined temperature. Heating attaches a heater in the stage on which a substrate 10 is put for

example, in the plasma treatment interior of a room, and this heater performs it by heating a substrate 10 at 70-80 degrees C the whole stage concerned. Even when plasma treatment is continuously performed to many substrates by performing preheating, the plasma treatment conditions of immediately after processing initiation and a just before [ processing termination ] can be mostly made regularly.

Thereby, the compatibility over the ink constituent of the bank section 12 between substrates 10 can be equalized, and the display which has fixed quality can be manufactured. Moreover, the processing time in next plasma treatment can be shortened by carrying out preheating of the substrate 10 beforehand.

[0024] To a parent ink chemically-modified degree, plasma treatment (O<sub>2</sub> plasma treatment) which makes oxygen reactant gas in an atmospheric-air ambient atmosphere is performed. The substrate 10 containing the bank section 12 is laid on a sample stage with a built-in heating heater, and, specifically, the oxygen of the plasma state is irradiated by this. The conditions of O<sub>2</sub> plasma treatment are performed on conditions with 100-800kW of plasma power, the oxygen gas flow rate 50 - 100 cc/min, a mm/sec [ the substrate bearer rate 0.5 - 10 mm/sec ], and a substrate temperature of 70-90 degrees C. A hydroxyl group is introduced into a transparent electrode 11 and the exposure of inorganic substance bank layer 12a, and a list all over organic substance bank layer 12b by this O<sub>2</sub> plasma treatment, and parent ink nature is given.

[0025] Next, to a \*\* ink chemically-modified degree, plasma treatment (CF<sub>4</sub> plasma treatment) which makes tetrafluoromethane (carbon tetrafluoride) reactant gas in an atmospheric-air ambient atmosphere is performed. The substrate 10 containing the bank section 12 is laid on a sample stage with a built-in heating heater, and, specifically, the tetrafluoromethane (carbon tetrafluoride) of the plasma state is irradiated by this. The conditions of CF<sub>4</sub> plasma treatment are performed on conditions with 100-800kW of plasma power, the tetrafluoromethane (carbon tetrafluoride) quantity of gas flow 50 - 100SCCM, a mm/sec [ the substrate bearer rate 0.5 - 10 mm/sec ], and a substrate temperature of 70-90 degrees C. In addition, heating by the sample stage is performed for the incubation of a substrate 10 by which preheating was mainly carried out as well as the case of the 1st plasma treatment room 52. In addition, the gas of not only tetrafluoromethane (carbon tetrafluoride) but other fluorocarbon systems can be used for raw gas. A fluorine radical is introduced into the organic substance bank layer to which parent ink nature was given at the previous process by CF<sub>4</sub> plasma treatment, and ink repellency is given. A hydroxyl group can make the organic substance which constitutes organic substance bank layer 12b, such as acrylic resin and polyimide resin, permute and form into \*\* ink by the fluorine radical easily by irradiating the fluorocarbon of the plasma state. On the other hand, compatibility is not affected although the exposure of a transparent electrode 11 and inorganic substance bank layer 12a is also influenced [ some ] of this CF<sub>4</sub> plasma treatment.

[0026] Next, at the cooling processing room 54, the substrate 10 heated for plasma treatment is cooled to a room temperature as a cooling process. The substrate 10 after plasma treatment is laid on a water-cooled plate, and, specifically, it cools. The following hole injection / transportation layer formation process can be performed at fixed temperature by cooling the substrate 10 after plasma treatment to a room temperature or predetermined temperature (for example, management temperature which performs an ink jet process). In case the ink constituent which contains a hole injection / transportation layer ingredient by the ink jet method is made to breathe out by this, an ink droplet can be made to be able to breathe out to the fixed volume in succession, and a hole injection / transportation layer can be formed in homogeneity.

[0027] At the above-mentioned plasma treatment process, the field of parent ink nature and the field of ink repellency can be easily established in the bank section 12 to organic substance bank layer 12a and inorganic substance bank layer 12b from which the quality of the material differs by performing O<sub>2</sub> plasma treatment and CF<sub>4</sub> plasma treatment one by one.

[0028] Next, in a hole injection / transportation layer formation process, by the ink jet method, after breathing out the ink constituent 15 containing a hole injection / transportation layer ingredient to the opening 13 on a transparent electrode 11, desiccation processing and heat treatment are performed, and a hole injection / transportation layer 16 is formed. In addition, it is desirable a hole injection / after this transportation layer formation process to carry out in inert gas ambient atmospheres without moisture

and oxygen, such as nitrogen-gas-atmosphere and argon atmosphere. The regurgitation of the ink constituent 15 by which the volume per drop was controlled from the ink jet head 14 is carried out on a transparent electrode 11, being filled up with the ink constituent 15 which contains a hole injection / transportation layer ingredient in the ink jet head 14, making the regurgitation nozzle of the ink jet head 14 counter opening 13, and making the ink jet head 14 and a substrate 10 displaced relatively as shown in drawing 2.

[0029] As an ink constituent 15 used here, the ink constituent made to dissolve the poly thiophene derivatives, such as polyethylene dioxythiophene (PEDOT), and mixture, such as polystyrene sulfonate (PSS), in a polar solvent can be used, for example. As a polar solvent, glycol ether, such as isopropyl alcohol (IPA), a normal butanol, gamma-butyrolactone, N-methyl pyrrolidone (NMP), 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) and its derivative, carbitol acetate, and butyl carbitol acetate, can be mentioned, for example. As a presentation of the more concrete ink constituent 15, a thing (PEDOT/PSS mixture (PEDOT/PSS=1:20):12.52 % of the weight, PSS:1.44 % of the weight, IPA:10 % of the weight, NMP:27.48 % of the weight, and DMI:50 % of the weight) can be illustrated. In addition, the viscosity of an ink constituent has desirable 2 - 20Ps extent, and its 7 - 10cPs extent is especially good. By using the above-mentioned ink constituent, plugging does not arise for the regurgitation nozzle of the ink jet head 14, and the stabilization regurgitation can be carried out. In addition, the same ingredient may be used for the ingredient of a hole injection / transportation layer 16 to each luminous layer of R-G-B, and it may change it for every luminous layer.

[0030] The breathed-out ink constituent 15 spreads in the transparent electrode 11 with which parent ink processing of the opening 13 was carried out, and inorganic substance bank layer 12a. And even if the ink constituent 15 shifts from a predetermined regurgitation location and it is breathed out on organic substance bank layer 12b, the ink constituent 15 which organic substance bank layer 12b did not get wet with the ink constituent 15, and was crawled rolls in in opening 13.

[0031] The discharge quantity of the ink constituent 15 is determined by the magnitude of opening 13, the thickness of the hole injection / transportation layer which it is going to form, the concentration of the hole injection / transportation layer ingredient of 15 in an ink constituent, etc. Moreover, the ink constituent 15 may be breathed out to the same opening 13 not only in 1 time but in several steps. In this case, even when the amount of the ink constituent 15 in each time is the same, it is good, and it may change the amount of ink for every time. Furthermore, the ink constituent 15 may be breathed out not only in the same part in the same opening 13 but in the part where it differs in opening 13 for every time.

[0032] Next, as shown in drawing 3, a hole injection / transportation layer 16 is formed by evaporating the polar solvent which carries out desiccation processing of the ink constituent 15 after the regurgitation, and is contained in the ink constituent 15. This desiccation processing is performed by making a pressure into 133.3Pa (1Torr) extent at a room temperature for example, among nitrogen-gas-atmosphere and. Since the ink constituent 15 will bump if a pressure is too low, it is not desirable. Moreover, although the ink constituent 15 remains also to the peripheral wall side of bank 12 a little and adheres to it, if temperature exceeds a room temperature, the vapor rate of a polar solvent will increase and this residual coating weight will become superfluous. Therefore, as for the temperature of desiccation processing, carrying out to below a room temperature is desirable. After desiccation processing is performing preferably heat treatment heated about 10 minutes at 200 degrees C in a vacuum among nitrogen, and it is desirable to remove the polar solvent which remains in a hole injection / transportation layer 16, and water.

[0033] In the above-mentioned hole injection / transportation layer formation process, while the breathed-out ink constituent 15 gets used to the transparent electrode 11 of parent ink nature, and the exposure section of inorganic substance bank layer 12a. Since it hardly adheres to organic substance bank layer 12b by which ink-repellent treatment was carried out, even when the ink constituent 15 is accidentally breathed out on organic substance bank layer 12b, the ink constituent 15 is crawled and it falls into the way of a transparent electrode 11 and the exposure section of inorganic substance bank layer 12a. Thereby, a hole injection / transportation layer 16 can be certainly formed on the transparency



pixel electrode electrode 11.

[0034] Next, a surface treatment process is performed in advance of a luminous layer formation process. That is, in a luminous layer formation process, in order to prevent remelting of a hole injection / transportation layer 16, an insoluble nonpolar solvent is used to a hole injection / transportation layer 16 as a solvent of the ink constituent used in the case of luminous layer formation. However, since a hole injection / transportation layer 16, on the other hand, has the low compatibility over a nonpolar solvent, even if it breathes out the ink constituent of the luminous layer containing a nonpolar solvent on a hole injection / transportation layer 16, there is a possibility that an ink constituent may be crawled by a hole injection / transportation layer 16, it may become impossible to stick a hole injection / transportation layer 16, and a luminous layer, and a luminous layer cannot be applied to homogeneity. Then, in order to raise the compatibility of the front face of the hole injection / transportation layer 16 to a nonpolar solvent, it is desirable to perform a surface treatment process before luminous layer formation.

[0035] A surface treatment process is performed by drying it, after applying the solvent for surface treatment which is a solvent similar to the same solvent as the nonpolar solvent of the ink constituent used in the case of luminous layer formation, or this on a hole injection / transportation layer 16 with the ink jet method, a spin coat method, or a dip method. Spreading by the ink jet method is performed by carrying out the regurgitation of the solvent for surface treatment on a hole injection / transportation layer 16, filling up an ink jet head with the solvent for surface treatment, making the regurgitation nozzle of an ink jet head counter a hole injection / transportation layer 16, and making an ink jet head and a substrate 10 displaced relatively. Moreover, spreading by the spin coat method is performed by rotating a substrate 10 for a substrate 10, after carrying on a rotation stage and dropping the solvent for surface treatment on a substrate 10 from the upper part, and opening the solvent for surface treatment in whole hole injection / transportation layer 16 on a substrate 10. In addition, although the solvent for surface treatment spreads temporarily also on organic substance bank layer 12b by which ink-repellent treatment was carried out, it will be flown with the centrifugal force by rotation, and is applied only on a hole injection / transportation layer 16. Furthermore, after spreading by the dip method makes a substrate 10 dip for example, in the solvent for surface treatment, it is pulled up, and it is performed by opening the solvent for surface treatment in whole hole injection / transportation layer 16. Although the solvent for surface treatment spreads temporarily also in this case on organic substance bank layer 12b by which ink-repellent treatment was carried out, in the case of raising, the solvent for surface treatment is crawled from organic substance bank layer 12b, and is applied only to a hole injection / transportation layer 16.

[0036] As a solvent for surface treatment used here, KISHIRU benzene, dihydro benzofuran, trimethyl benzene, tetramethyl benzene, etc. can be illustrated to cyclo as the same thing as the nonpolar solvent of an ink constituent, and toluene, a xylene, etc. can be illustrated as a thing similar to the nonpolar solvent of an ink constituent. It is desirable to use the same solvent mixture as dihydro benzofuran, trimethyl benzene, tetramethyl benzene, cyclohexylbenzenes or such mixture, especially an ink constituent etc., in applying by the ink jet method especially, and toluene, a xylene, etc. are desirable when based on a spin coat method or a dip method.

[0037] It is desirable to carry a substrate 10 on a hot plate, to heat at the temperature of 200 degrees C or less, and to dry the solvent for surface treatment, when it applies by the ink jet method, and when based on a spin coat method or a dip method, as for desiccation, it is desirable to make it dry by spraying nitrogen on a substrate 10, or rotating a substrate, and making substrate 10 front face generate an air current.

[0038] In addition, after performing spreading of the solvent for surface treatment after desiccation processing of a hole injection / transportation layer ON stratification process and drying the solvent for surface treatment after spreading, a hole injection / transportation layer formation process may be heat-treated.

[0039] By performing such a surface treatment process, the ink constituent with which the front face of a hole injection / transportation layer 16 concordance-comes to be easy to a nonpolar solvent with a constituent, and contains a luminous layer ingredient in it at a next process can be applied to a hole

injection / transportation layer 16 at homogeneity.

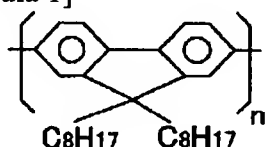
[0040] In addition, an ultra-thin electron hole transportation layer may be formed on a hole injection / transportation layer by dissolving the arylamine system compound generally used as an electron hole transportation layer ingredient, considering as an ink constituent, applying this ink constituent on a hole injection / transportation layer by the ink jet method, and making the above-mentioned solvent for surface treatment dry it. Although most electron hole transportation layers melt into the luminous layer applied at a next process, it remains in the shape of a thin film between a hole injection / transportation layer 16, and a luminous layer, and a part can lower the energy barrier between a hole injection / transportation layer 16, and a luminous layer by this, can make migration of an electron hole easy, and can raise luminous efficiency.

[0041] Next, in a luminous layer formation process, by the ink jet method, after breathing out the ink constituents 17a, 17b, and 17c (17c omits illustration) which consist of a solute component and solvents, such as an organic electroluminescence ingredient, according to the sequence mentioned later on the hole injection / transportation layer 16 after surface treatment, it desiccation-processes and heat-treats, and sequential formation of the luminous layers 18a, 18b, and 18c is carried out.

[0042] As an organic electroluminescence ingredient, a meltable low-molecular organic electroluminescence ingredient, a giant-molecule organic electroluminescence ingredient, etc. can be used for the fluorene system giant-molecule derivative shown in [-izing 1] - [-izing 5], a PARAFENIREMBINIREN (Pori) derivative and a polyphenylene derivative, the poly fluorene derivative, a polyvinyl carbazole, the poly thiophene derivative, perylene system coloring matter, coumarin system coloring matter, rhodamine dye, and other benzene derivatives. For example, rubrene, perylene, 9, 10-diphenyl anthracene, a tetra-phenyl butadiene, the Nile red, a coumarin 6, Quinacridone, etc. can be used. in addition, [-izing 1] - [-izing 5] -- setting -- n -- polymerization degree -- it is -- [-izing 1] -- n -- 1000-500,000, and [-izing 2] -- n -- in 1000-500,000, and [-izing 3], n is [ at 1000-500,000, and [-izing 4] / n of n ] 1000-500,000 in 1000-500,000, and [-izing 5]. Moreover, in [-izing 5], R is H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc.

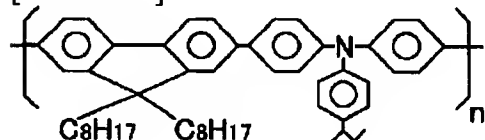
[0043]

[Formula 1]



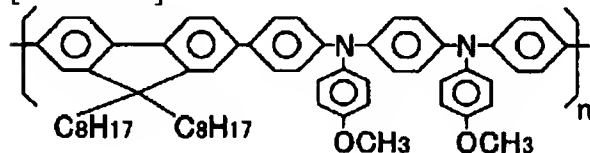
[0044]

[Formula 2]



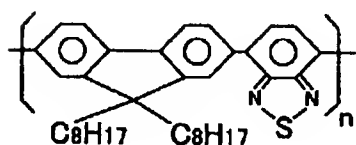
[0045]

[Formula 3]



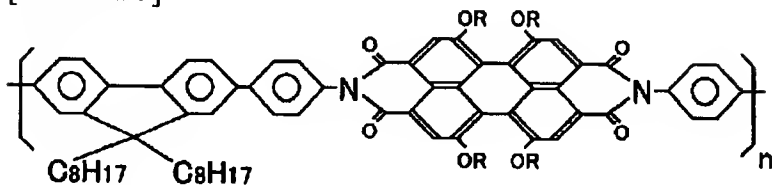
[0046]

[Formula 4]



[0047]

[Formula 5]



[0048] As a nonpolar solvent, to a hole injection / transportation layer 16, an insoluble thing is desirable, for example, can use KISHIRU benzene, dihydro benzofuran, trimethyl benzene, tetramethyl benzene, etc. to cyclo. An ink constituent can be applied by using such a nonpolar solvent for the ink constituent of a luminous layer, without making a hole injection / transportation layer 16 remelt. In addition, as a solute component, even if the binder, the surfactant, the viscosity controlling agent, etc. are suitably contained other than the organic electroluminescence ingredient, it does not interfere.

[0049] The regurgitation of the discharge and ink constituent 17a is carried out on a hole injection / transportation layer 16 as an ink droplet by which the volume per drop was controlled from the regurgitation nozzle, filling up the ink jet head 14 with ink constituent 17a, making the regurgitation nozzle of the ink jet head 14 counter a hole injection / transportation layer 16, and making the ink jet head 14 and a substrate 10 displaced relatively as shown in drawing 4. In this case, since breathed-out ink constituent 17a hardly adheres to organic substance bank layer 12b by which ink-repellent treatment was carried out while it spreads and gets used on a hole injection / transportation layer 16, even when ink constituent 17a is accidentally breathed out on organic substance bank layer 12b, ink constituent 17a is crawled and it falls into the way on a hole injection / transportation layer 16. Thereby, it can stick to a hole injection / transportation layer 16, and the layer of ink constituent 17a can be formed.

[0050] The amount of ink constituent 17a is determined by the concentration of the thickness of luminous layer 18a which it is going to form, and the luminous layer ingredient in an ink constituent etc. Moreover, dropping of ink constituent 17a may be breathed out on same hole injection / transportation layer 16 not only in 1 time but in several steps. In this case, even when the amount of the ink droplet in each time is the same, it is good, and it may change the amount of ink for every time. Furthermore, an ink droplet may be breathed out not only in the same part of a hole injection / transportation layer 16 but in the part where it differs in a hole injection / transportation layer 16 for every time.

[0051] Next, by carrying out desiccation processing of the ink constituent 17a after the regurgitation, the nonpolar solvent contained in an ink constituent is evaporated, and luminous layer 18a as shown in drawing 5 is formed. For example, among nitrogen-gas-atmosphere mind, desiccation conditions can be made into the conditions which make a pressure 133.3Pa (1Torr) extent, and perform it at a room temperature for 5 to 10 minutes, or can be made into the conditions which perform blasting of nitrogen at 40 degrees C for 5 to 10 minutes. As a means of other desiccation, the far-infrared irradiating method, the elevated-temperature nitrogen gas spraying method, etc. can be illustrated.

[0052] Continuously, as shown in drawing 6, like the case of ink constituent 17a, luminous layer 18b is formed, and ink constituent 17c is dropped at the last, it dries [ ink constituent 17b is dropped and it dries, and ] at it, and luminous layer 18c is formed, and as shown in drawing 7, it considers as the substrate with which three kinds of luminous layers 18a, 18b, and 18c were formed.

[0053] Here, the formation sequence of three kinds of luminous layers 18a, 18b, and 18c is determined as follows. First, when the number of organic electroluminescence ingredients differs, it carries out sequentially from what has the few number of organic electroluminescence ingredients. It is because there is a possibility of the luminous layer formed previously remelting and starting segregation with the

solvent steam which evaporated from the ink constituent of the luminous layer of another color formed later when the luminous layer of a color with many components is formed previously. Moreover, when the number of the organic electroluminescence ingredients which constitute an ink constituent is the same, it carries out sequentially from what cannot carry out phase separation easily after membrane formation. The difficulty of carrying out of this phase separation can be judged by drying the ink constituent which should be compared under the same desiccation conditions, and comparing the degree of the phase separation of the obtained luminous layer. Although natural neglect, stoving, and reduced pressure drying are raised as the same desiccation conditions at this time, it is desirable to choose especially natural neglect. The degree of phase separation can be judged by how many light of the wavelength obtained when phase separation has been completely carried out into the emission spectrum by the luminous layer obtained, for example remain. Moreover, you may judge "the light of the wavelength obtained when [ in the emission spectrum by the obtained luminous layer ] phase separation does not arise completely be comparatively alike."

[0054] Next, in a cathode formation process, cathode 19 is formed all over luminous layers 18a, 18b, and 18c and organic substance bank layer 12b. Cathode 19 may carry out the laminating of two or more ingredients, and may form them. For example, it may be better it to be desirable that a work function forms in the side near a luminous layer with a small ingredient, for example, it to be possible to use calcium, Ba, etc., and to form LiF in a lower layer thinly depending on an ingredient. Moreover, to an upper part side (closure side), what has a work function higher than the catholyte by the side of the lower part (luminous layer side) is desirable, for example, it is desirable to consist of aluminum film, Ag film, a Mg/Ag cascade screen, etc. Moreover, the thickness has the desirable range of 100-1000nm, and its about 200-500nm is especially good. \*\* is good. As for such cathode (catholyte), it is desirable to form with vacuum deposition, a spatter, a CVD method, etc., and forming especially with vacuum deposition is desirable at the point that damage by the heat of luminous layers 18a, 18b, and 18c can be prevented. Moreover, lithium fluoride may be formed only on luminous layers 18a and 18b and 18c, and may be formed only on which [ specific ] luminous layer. In this case, the cathode which consists of calcium will touch other luminous layers. Moreover, on a reflecting layer, protective layers, such as SiO, SiO<sub>2</sub>, and SiN, may be prepared for antioxidizing.

[0055] Finally, at a closure process, the sealing agent which consists of heat-curing resin or ultraviolet-rays hardening resin the whole surface on cathode 19 is applied, and the closure layer 20 is formed. Furthermore, the laminating of the substrate for the closures (not shown) is carried out on the closure layer 20. As for a closure process, it is desirable to carry out in inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen, an argon, and helium. Since there is a possibility that water, oxygen, etc. may trespass upon cathode 19 from this defective part, and cathode 19 may oxidize when it carries out in atmospheric air, and the defect of a pinhole etc. has arisen in the reflecting layer, it is not desirable. Thus, organic electroluminescence equipment as shown in drawing 8 is obtained.

[0056] While [ according to this operation gestalt / the regurgitation membrane formation of an ink constituent with many organic electroluminescence ingredients / the number of organic electroluminescence ingredients ] carrying out after few ink constituents, it considered as the order to which the number of organic electroluminescence ingredients cannot carry out phase separation of the regurgitation sequence over the substrate of the same ink constituent easily after the organic electroluminescence ingredient which constitutes an ink constituent forming membranes. Therefore, the phase separation by the remelting after regurgitation membrane formation can be prevented, and the organic electroluminescence equipment which was excellent in the display property can be manufactured.

[0057] Next, the example of organic electroluminescence equipment preparation \*\*\*\*\* manufactured with the above-mentioned operation gestalt is explained. Drawing 10 (a) is the perspective view having shown an example of a cellular phone. In drawing 10 (a), a sign 600 shows the body of a cellular phone, and the sign 601 shows the organic electroluminescence equipment as a display. Drawing 10 (b) is the perspective view having shown an example of pocket mold information processors, such as a word processor and a personal computer. In drawing 10 (b), in the sign 700, the

input sections, such as a keyboard, and a sign 703 show the body of an information processor, and, as for the information processor and the sign 701, the sign 702 shows the organic electroluminescence equipment as a display. Drawing 10 (c) is the perspective view having shown an example of wrist watch mold electronic equipment. In drawing 10 (c), a sign 800 shows the body of a clock and the sign 801 shows the organic electroluminescence equipment as a display. if it is alike and is based on this operation gestalt, it can consider as electronic equipment equipped with the display excellent in the display engine performance.

[0058]

[Example] In accordance with the above-mentioned operation gestalt, the organic electroluminescence equipment concerning an example and the example of a comparison was manufactured. Although the concrete manufacture conditions are as follows, each example and the example of a comparison of conditions other than the sequence in a luminous layer formation process are common.

[0059] (Septum formation process) Bank layer (septum) formation was carried out so that the transparence pixel electrode top which consists of ITO might carry out opening. Since the transparent electrode is formed in the shape of a matrix in 70.5-micrometer pitch, opening of a bank layer (septum) is similarly formed in 70.5-micrometer pitch in the shape of a matrix. The bank layer (septum) carried out the laminating of the inorganic substance bank layer which consists of SiO<sub>2</sub>, and the organic substance bank layer which consists of polyimide, and formed it. Each bank layer was formed by etching after the photolithography process. It presupposed that the configuration of opening of a bank layer is circular, and the path of opening of an organic substance bank layer set the path of opening of 28 micrometers and an inorganic substance bank layer to 44 micrometers. Moreover, the height of an inorganic substance bank layer set the height of 150nm and an organic substance bank layer to 2 micrometers.

[0060] (Plasma treatment process) O<sub>2</sub> plasma treatment was performed as a parent ink chemically-modified degree. The conditions of O<sub>2</sub> plasma treatment were performed under a room temperature and atmospheric pressure by power 300W, the distance between electrode-substrates of 1mm, oxygen gas flow rate 100ccm, gaseous helium flow rate 10SLM, and table bearer rate 10 mm/s. CF<sub>4</sub> plasma treatment was continuously performed as a \*\* ink chemically-modified degree. The conditions of CF<sub>4</sub> plasma treatment were performed at CF<sub>4</sub> quantity-of-gas-flow 100SCCM, gaseous helium flow rate 10SLM, and both-way table bearer rate 3 mm/s.

[0061] (A hole injection / transportation layer formation process) It is 15pl discharge pattern spreading from the head (Epson MJ-930C) of an ink jet printing equipment about the hole injection / ink constituent for transportation layers (Bayer BAITORON P and mixture of polyethylene sulfonic acid) shown in Table 1. The solvent was removed on a room temperature and the conditions of 20 minutes among the vacuum (1torr). Continuously, 15pl discharge pattern spreading of same hole injection / ink constituent for transportation layers was carried out. The solvent was removed on a room temperature and the conditions of 20 minutes among the vacuum (1torr), and the hole injection / transportation layer was formed among atmospheric air by 200 degrees C (on a hot plate), and heat treatment for 10 minutes.

[0062]

[Table 1]

## 正孔注入／輸送層用インク組成物

組成物	材料名	含有量 (wt%)
正孔注入／輸送材料	バイトロンP	11.08
	ポリスチレンスルホン酸	1.44
極性溶媒	イソプロピルアルコール	10
	N-メチルピロリドン	27.48
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	50

[0063] (Surface treatment process) 1, 2, 3, and 4-tetramethyl benzene was breathed out and applied from the ink jet printing equipment (Epson MJ-930C), and it was made to heat and dry at the temperature of 200 degrees C or less on a hot plate after that.

[0064] (Luminous layer formation process) The ink constituent shown in Table 2 - 4 was prepared. A luminous layer (green) constituent and Table 3 show a luminous layer (blue) constituent, and, in Table 4, Table 2 shows a luminous layer (red) constituent respectively. In addition, the compounds 1 and 2.4.5 of front Naka are respectively mentioned above as [-izing 1] - [-izing 5].

[0065]

[Table 2]

## 発光層(緑)インク組成物

組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物 1	0.76 g
	化合物 2	0.20 g
	化合物 4	0.04 g
溶媒	1,2,3,4-テトラメチルベンゼン	100 ml

[0066]

[Table 3]

## 発光層(青)インク組成物

組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物 1	1.00 g
溶媒	1,2,3,4-テトラメチルベンゼン	100 ml

[0067]

[Table 4]

## 発光層(赤)インク組成物

組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物 1	0.7 g
	化合物 2	0.2 g
	化合物 5	0.1 g
溶媒	1,2,3,4-テトラメチルヘ'ンセン	100 ml

[0068] \*\* an example 1 -- the luminous layer (blue) constituent of 1% (wt/vol) concentration shown in Table 3 was first dried from the ink jet printing equipment (Epson MJ-930C) on condition that 25 degrees C of 20pl discharge, and 1atm, carrying out the flow of the N2 gas, and the blue luminous layer was obtained. Next, after carrying out 20pl regurgitation to the next opening 13, carrying out the flow of the N2 gas for the luminous layer (green) constituent of 1% (wt/vol) concentration shown in Table 2, it dried on condition that 25 degrees C and 1atm, and the green luminous layer was obtained.

[0069] \*\* an example 2 -- first, after carrying out 20pl regurgitation of the luminous layer (blue) constituent of 1% (wt/vol) concentration shown in Table 3 from the ink jet printing equipment (Epson MJ-930C), carrying out the flow of the N2 gas, it dried on condition that 25 degrees C and 1atm, and the blue luminous layer was obtained. Next, after carrying out 20pl regurgitation to the next opening 13, carrying out the flow of the N2 gas for the luminous layer (red) constituent of 1% (wt/vol) concentration shown in Table 4, it dried on condition that 25 degrees C and 1atm, and the red luminous layer was obtained. Next, carrying out the flow of the N2 gas for the luminous layer (green) constituent of 1% (wt/vol) concentration shown in Table 2, after carrying out 20pl regurgitation to the next opening 13 further, it dried on condition that 25 degrees C and 1atm, and the green luminous layer was obtained.

[0070] \*\* After carrying out 20pl regurgitation of the luminous layer (green) constituent of 1% (wt/vol) concentration shown in example \*\*\*\* of a comparison, and Table 2 from the ink jet printing equipment (Epson MJ-930C), carrying out the flow of the N2 gas, it dried on condition that 25 degrees C and 1atm, and the green luminous layer was obtained. Next, after carrying out 20pl regurgitation to the next opening, carrying out the flow of the N2 gas for the luminous layer (blue) constituent of 1% (wt/vol) concentration shown in Table 3, it dried on condition that 25 degrees C and 1atm, and the blue luminous layer was obtained.

[0071] (Cathode formation process) As catholyte, after forming a 2nm LiF layer with vacuum deposition, the 20nm calcium layer was further formed with vacuum deposition. The 200nm aluminum layer was further formed by the sputtering method as catholyte after that.

[0072] (Closure process) The sealing agent which consists of an epoxy resin the whole surface on cathode was applied, and the closure layer was formed. Furthermore, the laminating of the substrate for the closures was carried out on the closure layer, and it considered as the organic electroluminescence equipment concerning each example and the example of a comparison.

[0073] (Evaluation) The emission spectrum of the green luminous layer of the organic electroluminescence equipment applied to the example of a comparison and an example 1 at drawing 9 is shown. As shown in drawing 9 (A), blue luminescence (430nm) of the compound 1 origin remained, and the green luminous layer of the example of a comparison showed spotted light blue luminescence. On the other hand, as shown in drawing 9 (B), the green luminous layer of an example 1 showed the almost uniform spectrum of green firefly luminescence (530nm). Moreover, as for the blue luminous layer, the example of a comparison and the example 1 showed the uniform spectrum of blue luminescence (430nm) of the compound 1 origin. The effectiveness of the number of organic electroluminescence ingredients forming sequentially from few luminous layers from this was checked.

[0074] Next, the organic electroluminescence equipment concerning an example 2 showed the spectrum also with uniform blue luminous layer (430nm) and red luminous layer (640nm), green luminous layer

(530nm), and \*\*\*\*\*. Although the number of organic electroluminescence ingredients was 3, when both the luminous layer (red) constituent and the luminous layer (green) constituent compared the difficulty of carrying out of both constituent phase separation on condition that N<sub>2</sub> flow desiccation, a luminous layer (red) constituent could not carry out phase separation of them easily. The effectiveness of forming sequentially from the luminous layer which cannot carry out phase separation easily after membrane formation from this when the number of organic electroluminescence ingredients is the same was checked.

[0075]

[Effect of the Invention] As explained to the detail above, according to the manufacture approach of the organic electroluminescence equipment of this invention, the phase separation by the remelting after regurgitation membrane formation can be prevented, and the organic electroluminescence equipment which was excellent in the display property can be manufactured. Moreover, the organic electroluminescence equipment of this invention has a uniform luminous layer, and can use it as organic electroluminescence equipment excellent in display creation. Moreover, the electronic equipment of this invention can be made into electronic equipment equipped with the display excellent in the display engine performance.

---

[Translation done.]



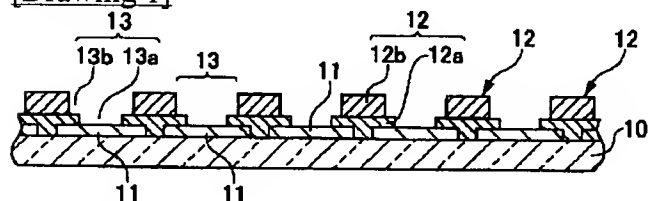
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

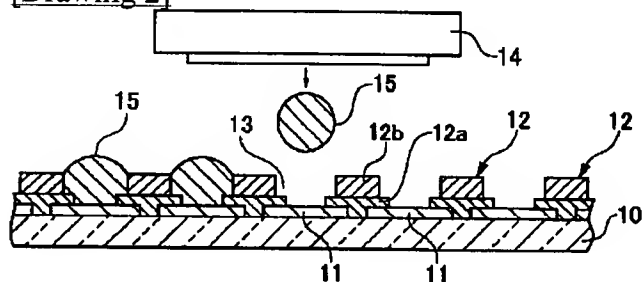
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

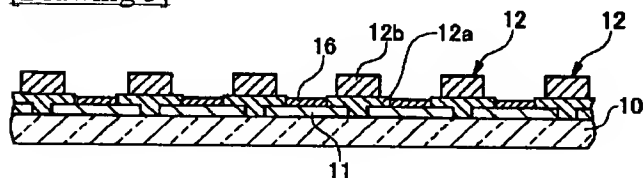
[Drawing 1]



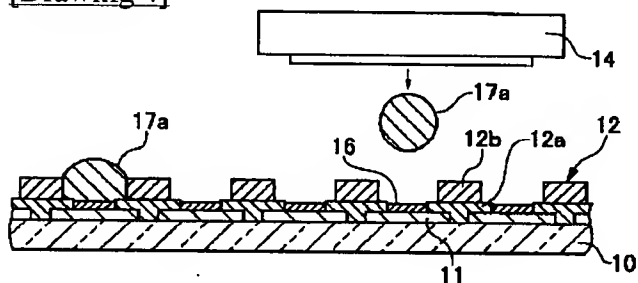
[Drawing 2]



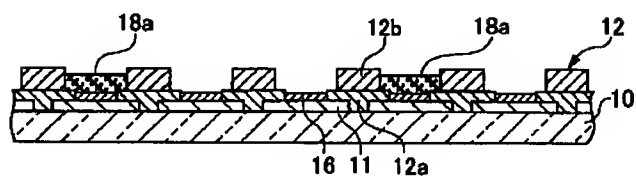
[Drawing 3]



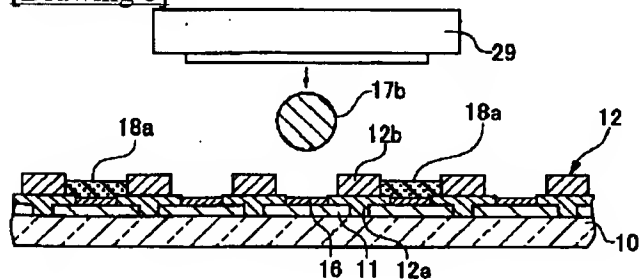
[Drawing 4]



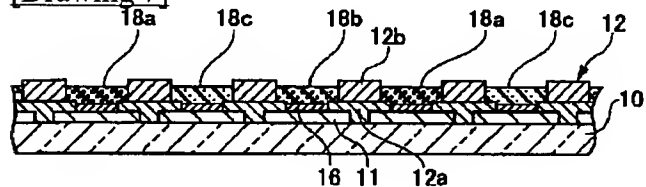
[Drawing 5]



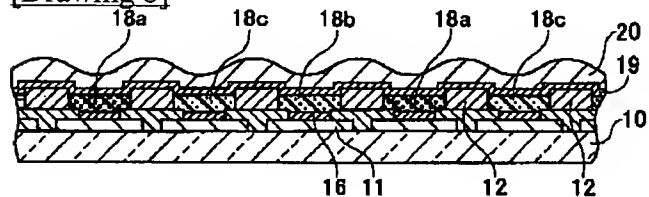
[Drawing 6]



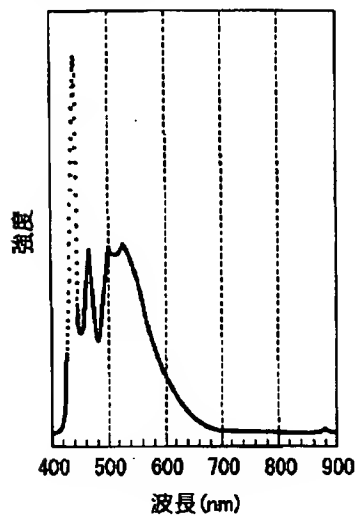
[Drawing 7]



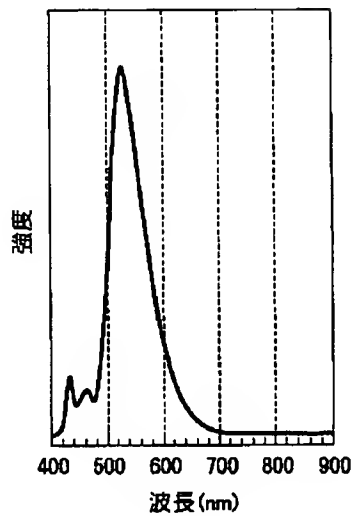
[Drawing 8]



[Drawing 9]

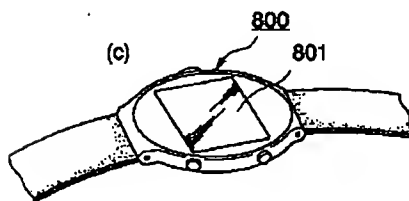
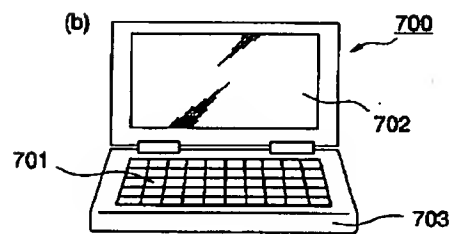
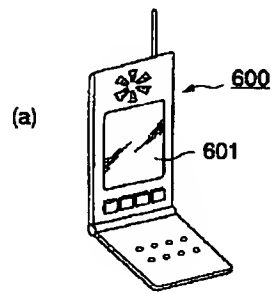


(A)



(B)

[Drawing 10]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-231447

(P2002-231447A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002. 8. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
G 0 9 F 9/00	3 4 2	G 0 9 F 9/00	3 4 2 Z 5 C 0 9 4
	9/30 3 6 5		9/30 3 6 5 Z 5 G 4 3 5
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	
33/12		33/12	B
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-353682(P2001-353682)

(22) 出願日 平成13年11月19日 (2001. 11. 19)

(31) 優先権主張番号 特願2000-361559(P2000-361559)

(32) 優先日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 関 俊一

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 森井 克行

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅彦 (外 2 名)

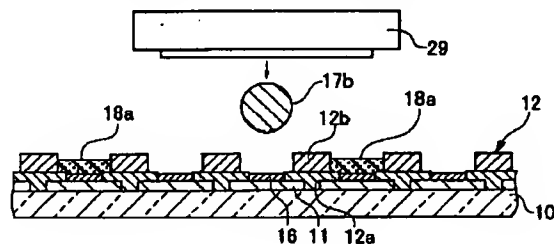
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法および有機エレクトロルミネッセンス装置並びに電子機器

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット法による有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において、相分離のない均一な有機エレクトロルミネッセンス薄膜を形成する。

【解決手段】 組成物の基板に対する吐出順序を、組成物を構成する有機エレクトロルミネッセンス材料の数が少ない順とする。また、組成物のうち、これを構成する有機エレクトロルミネッセンス材料の数が同じである組成物については、基板に対する吐出順序を、組成物を構成する有機エレクトロルミネッセンス材料が成膜後に於いて相分離しにくい順とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機エレクトロルミネッセンス材料を含む組成物 2 種類以上を、基板上に吐出成膜する発光層形成工程を有する有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、

前記 2 種類以上の組成物の基板に対する吐出順序を、前記組成物を構成する有機エレクトロルミネッセンス材料の数が少ない順とし、吐出成膜することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項 2】 有機エレクトロルミネッセンス材料を含む組成物 2 種類以上を、基板上に吐出成膜する発光層形成工程を有する有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、

前記 2 種類以上の組成物のうち、前記組成物を構成する有機エレクトロルミネッセンス材料の数が同じである組成物の、基板に対する吐出順序を、前記組成物を構成する有機エレクトロルミネッセンス材料が成膜後において相分離しにくい順とし、吐出成膜することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項 3】 連続する 2 回の組成物の吐出において、先に吐出した組成物を乾燥させた後、次の組成物の吐出を行うことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項 4】 前記基板上に、複数の画素領域に対応する第 1 電極と、該複数の画素領域を隔てる隔壁と、前記複数の第 1 電極上に、正孔注入／輸送層と、を形成する工程の後、

前記発光層を形成する工程を含み、前記発光層上に第 2 電極を形成することを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法を用いて得られた有機エレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス装置を具備してなることを特徴とする電子機器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】ディスプレイ、表示光源などに用いられる電氣的発光素子を備えた有機エレクトロルミネッセンス装置およびその製造方法並びに電子機器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年液晶ディスプレイに替わる自発発光型ディスプレイとして有機物を用いた発光素子の開発が加速している。発光層に有機物を用いた発光素子を備えた有機エレクトロルミネッセンス装置としては、Appl. Phys. Lett. 51 (12)、21 September 1987 の 913 ページから示されているように低分子を蒸着法で成膜する方法と、Appl.

Phys. Lett. 71 (1)、7 July 1997 の 34 ページから示されているように高分子を塗布する方法が主に報告されている。

【0003】カラー化の手段としては低分子系材料の場合、マスク越しに異なる発光材料を所望の画素上に蒸着し形成する方法が行われている。一方、高分子系材料については、微細かつ容易にパターンニングができることからインクジェット法を用いたカラー化が注目されている。インクジェット法による有機エレクトロルミネッセンス素子の形成としては以下の公知例が知られている。特開平 7-235378、特開平 10-12377、特開平 10-153967、特開平 11-40358、特開平 11-54270、特開平 11-339957 である。

【0004】また、素子構造という観点からは、発光効率、耐久性を向上させるために、正孔注入／輸送層を陽極と発光層の間に形成することが多い (Appl. Phys. Lett. 51、21 September 1987 の 913 ページ)。従来、バッファ層や正孔注入／輸送層としては導電性高分子、例えばポリチオフェン誘導体やポリアニリン誘導体 (Nature, 357, 477、1992) を用い、スピコート等の塗布法により膜を形成する。低分子系材料においては正孔注入／輸送層として、フェニルアミン誘導体を蒸着で形成することが報告されている。

【0005】上記のインクジェット法は、有機エレクトロルミネッセンス材料からなる発光層材料を無駄にせず、簡便にかつ微細パターンニング成膜する手段として大変有効である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】有機エレクトロルミネッセンス材料を用いた発光層をインクジェット法により形成する場合、有機エレクトロルミネッセンス材料等を溶質成分として、この溶質成分と溶媒とからなる組成物が用いられている。

【0007】この組成物としては、含まれる有機エレクトロルミネッセンス材料が 1 種類のみのもがあるが、複数の有機エレクトロルミネッセンス材料を用いた組成物も広く用いられている。たとえば、発光材料と蛍光材料とを混合して、発光材料から発光された光を、蛍光材料によって、別の波長の光に変換することが行われている。このように、有機エレクトロルミネッセンス材料が複数の場合、所望の発光特性を得るためには、各々の有機エレクトロルミネッセンス材料が分離することなく均一に混合した状態で成膜されることが必要である。

【0008】しかしながら、インクジェット法による薄膜成膜において用いられている液滴は極めて小さく蒸発時間が短い。そのため、液滴より蒸発した溶媒分子が基板近傍から十分に拡散される前に飽和に達してしまい、すでに成膜された薄膜さえも再溶解させてしまう。そし

て、再溶解の際に、各々の有機エレクトロルミネッセンス材料が相分離してしまい、その結果、有機エレクトロルミネッセンス装置の表示性能が劣化してしまう問題がしばしば生じていた。

【0009】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、インクジェット法による相分離のない均一な発光層形成を可能とし、これにより、表示特性に優れた有機エレクトロルミネッセンス装置を製造可能な製造方法を提供することを課題とする。また、均一な発光層を有し、表示作成に優れた有機エレクトロルミネッセンス装置を提供することを課題とする。さらに、この有機エレクトロルミネッセンス装置を用いた電子機器を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法は、有機エレクトロルミネッセンス材料を含む組成物2種類以上を、基板上に吐出成膜する発光層形成工程を有する有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、前記2種類以上の組成物の基板に対する吐出順序を、前記組成物を構成する有機エレクトロルミネッセンス材料の数が少ない順とし、吐出成膜することを特徴とする。

【0011】本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス材料の数が多い組成物ほど相分離の問題を生じやすいことに着目し、その吐出成膜を、有機エレクトロルミネッセンス材料の数が少ない組成物よりも後から行うこととした。そのため、吐出成膜後の再溶解による相分離を防ぐことができ、表示特性の優れた有機エレクトロルミネッセンス装置を製造することができる。

【0012】また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法は、有機エレクトロルミネッセンス材料を含む組成物2種類以上を、基板上に吐出成膜する発光層形成工程を有する有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、前記2種類以上の組成物のうち、前記組成物を構成する有機エレクトロルミネッセンス材料の数が同じである組成物の、基板に対する吐出順序を、前記組成物を構成する有機エレクトロルミネッセンス材料が成膜後において相分離しにくい順とし、吐出成膜することを特徴とする。

【0013】本発明によれば、成膜後において相分離しやすい組成物の吐出成膜を、成膜後において相分離しにくい組成物よりも後から行うこととした。そのため、吐出成膜後の再溶解による相分離を防ぐことができ、表示特性の優れた有機エレクトロルミネッセンス装置を製造することができる。

【0014】本発明において、連続する2回の組成物の吐出において、先に吐出した組成物を乾燥させた後、次の組成物の吐出を行うことが好ましい。これにより、再溶解による相分離をより確実に防止できる。

【0015】本発明は、前記基板上に、複数の画素領域

に対応する第1電極と、該複数の画素領域を隔てる隔壁と、前記複数の第1電極上に、正孔注入／輸送層と、を形成する工程の後、前記発光層を形成する工程を含み、前記発光層上に第2電極を形成することを特徴とすることが好ましい。この場合は隔壁を設けることにより、画素領域毎に2種類以上の組成物を完全に分離して吐出成膜することができる。そのため、各発光層毎の独立性を確保しやすく、表示性能の優れた有機エレクトロルミネッセンス装置を得ることができる。また、正孔注入／輸送層とを形成するので、発光効率や耐久性を向上させることができる。なお、第2電極は、第1電極が陽極の場合には陰極、第1電極が陰極の場合には陽極である。

【0016】また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス装置は、上記本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス装置の形成方法を用いて得られたことを特徴とする。本発明によれば、均一な発光層を有し、表示性能に優れた有機エレクトロルミネッセンス装置とすることができる。

【0017】さらに、本発明の電子機器によれば、上記本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス装置を具備してなることを特徴とする。本発明によれば、表示性能に優れた表示装置を備えた電子機器とすることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】次に、本実施形態の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法を図1～図7を参照して説明する。本実施形態の製造方法は、隔壁形成工程と、プラズマ処理工程と、正孔注入／輸送層形成工程と、表面改質工程と、発光層形成工程と、陰極形成工程と、封止工程とを具備して構成されている。

【0019】図1に示すように、隔壁形成工程では、必要に応じてTFT等（図示せず）が予め設けられている基板10に形成されたITO等からなる透明電極11上に、無機物バンク層12aと有機物バンク層12bを順次積層することにより、各画素領域を隔てるバンク層（隔壁）12を形成する。

【0020】無機物バンク層12aは、例えばCVD法、スパッタ法、蒸着法等によって基板10及び透明電極11の全面に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 等の無機物膜を形成し、次にこの無機物膜をエッチング等によりパターンニングして、透明電極11上の画素領域に開口部13aを設けることにより形成する。ただし、このとき、無機物バンク層12aを透明電極11の周縁部まで残しておくものとする。また、無機物バンク層12aの膜厚は50～200nmの範囲が好ましく、特に150nmがよい。

【0021】次に、基板10、透明電極11、無機物バンク層12aの全面に、有機物バンク層12bを形成する。また、有機物バンク層12bは、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂等の有機樹脂を溶媒に溶かしたものを、ス

ピンコート、ディップコート等により塗布して形成する。そして、有機物バンク層12bをフォトリソグラフィ技術等によりエッチングして開口部13bを設ける。この有機物バンク層12bの開口部13bは、図1に示すように、無機物バンク層12aの開口部13aよりやや広く形成することが好ましい。これにより、透明電極11上に、無機物バンク層12a及び有機物バンク層12bを貫通する開口部13が形成される。なお、開口部13の平面形状は、円形、楕円、四角、ストライプいずれの形状でも構わないが、インク組成物には表面張力があるため、四角形等の場合には、角部に丸みを持たせる方が好ましい。

【0022】次にプラズマ処理工程では、バンク部12の表面に、親インク性を示す領域と、撥インク性を示す領域を形成する。このプラズマ処理工程は、予備加熱工程と、全面を親インク性にする親インク化工程と、有機物バンク層12bを撥インク性にする撥インク化工程と、冷却工程とに大別される。

【0023】予備加熱工程では、バンク部12を含む基板10を所定の温度まで加熱する。加熱は、例えばプラズマ処理室内にて基板10を載せるステージにヒータを取り付け、このヒータで当該ステージごと基板10を、例えば70～80℃に加熱することにより行う。予備加熱を行うことにより、多数の基板にプラズマ処理を連続的に行った場合でも、処理開始直後と処理終了直前でのプラズマ処理条件をほぼ一定にすることができる。これにより、基板10間のバンク部12のインク組成物に対する親和性を均一化することができ、一定の品質を有する表示装置を製造することができる。また、基板10を予め予備加熱しておくことで、後のプラズマ処理における処理時間を短縮することができる。

【0024】親インク化工程では、大気雰囲気中で酸素を反応ガスとするプラズマ処理(O<sub>2</sub>プラズマ処理)を行う。具体的には、バンク部12を含む基板10は加熱ヒータ内蔵の試料ステージ上に載置され、これにプラズマ状態の酸素が照射される。O<sub>2</sub>プラズマ処理の条件は、例えば、プラズマパワー100～800kW、酸素ガス流量50～100cc/min、基板搬送速度0.5～10mm/sec、基板温度70～90℃の条件で行われる。このO<sub>2</sub>プラズマ処理により、透明電極11及び無機物バンク層12aの露出面、並びに有機物バンク層12bの全面に水酸基が導入されて親インク性が付与される。

【0025】つぎに、撥インク化工程では、大気雰囲気中でテトラフルオロメタン(四フッ化炭素)を反応ガスとするプラズマ処理(CF<sub>4</sub>プラズマ処理)を行う。具体的には、バンク部12を含む基板10は加熱ヒータ内蔵の試料ステージ上に載置され、これにプラズマ状態のテトラフルオロメタン(四フッ化炭素)が照射される。CF<sub>4</sub>プラズマ処理の条件は、例えば、プラズマパワー

100～800kW、テトラフルオロメタン(四フッ化炭素)ガス流量50～100SCCM、基板搬送速度0.5～10mm/sec、基板温度70～90℃の条件で行われる。なお、試料ステージによる加熱は、第1プラズマ処理室52の場合と同様に、主として予備加熱された基板10の保温のために行われる。なお、処理ガスは、テトラフルオロメタン(四フッ化炭素)に限らず、他のフルオロカーボン系のガスを用いることができる。CF<sub>4</sub>プラズマ処理により、先の工程で親インク性が付与された有機物バンク層にフッ素基が導入されて撥インク性が付与される。有機物バンク層12bを構成するアクリル樹脂、ポリイミド樹脂等の有機物は、プラズマ状態のフルオロカーボンを照射することで容易に水酸基がフッ素基で置換され、撥インク化させることができるものである。一方、透明電極11及び無機物バンク層12aの露出面もこのCF<sub>4</sub>プラズマ処理の影響を多少受けるが、親和性に影響を与えることはない。

【0026】次に冷却処理室54では、冷却工程として、プラズマ処理のために加熱された基板10を室温まで冷却する。具体的には、例えば、プラズマ処理後の基板10を、水冷プレート上に載置して冷却する。プラズマ処理後の基板10を室温、または所定の温度(例えばインクジェット工程を行う管理温度)まで冷却することにより、次の正孔注入/輸送層形成工程を一定の温度で行うことができる。これにより、インクジェット法で正孔注入/輸送層材料を含むインク組成物を吐出させる際に、インク滴を一定の容積で連続して吐出させることができ、正孔注入/輸送層を均一に形成することができる。

【0027】上記のプラズマ処理工程では、材質が異なる有機物バンク層12a及び無機物バンク層12bに対して、O<sub>2</sub>プラズマ処理とCF<sub>4</sub>プラズマ処理とを順次行うことにより、バンク部12に親インク性の領域と撥インク性の領域を容易に設けることができる。

【0028】次に、正孔注入/輸送層形成工程では、インクジェット法により、正孔注入/輸送層材料を含むインク組成物15を透明電極11上の開口部13に吐出した後に乾燥処理及び熱処理を行い、正孔注入/輸送層16を形成する。なお、この正孔注入/輸送層形成工程以降は、水分、酸素の無い、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。図2に示すように、インクジェットヘッド14に正孔注入/輸送層材料を含むインク組成物15を充填し、インクジェットヘッド14の吐出ノズルを開口部13に対向させ、インクジェットヘッド14と基板10とを相対移動させながら、インクジェットヘッド14から1滴当たりの液量が制御されたインク組成物15を透明電極11上に吐出する。

【0029】ここで用いるインク組成物15としては、例えば、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)等の

ポリチオフェン誘導体とポリスチレンスルホン酸(PSS)等の混合物を、極性溶媒に溶解させたインク組成物を用いることができる。極性溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール(IPA)、ノルマルブタノール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン(NMP)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)及びその誘導体、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のグリコールエーテル類等を挙げることができる。より具体的なインク組成物15の組成としては、PEDOT/PSS混合物(PEDOT/PSS=1:20):12.52重量%、PSS:1.44重量%、IPA:10重量%、NMP:27.48重量%、DMI:50重量%のものを例示できる。尚、インク組成物の粘度は2~20P s程度が好ましく、特に7~10cP s程度が良い。上記のインク組成物を用いることにより、インクジェットヘッド14の吐出ノズルに詰まりが生じることがなく安定吐出できる。なお、正孔注入/輸送層16の材料は、R・G・Bの各発光層に対して同じ材料を用いても良く、各発光層毎に変えても良い。

【0030】吐出されたインク組成物15は、開口部13の親インク処理された透明電極11及び無機物バンク層12aに広がる。そして、インク組成物15が所定の吐出位置からはずれて有機物バンク層12b上に吐出されたとしても、有機物バンク層12bがインク組成物15で濡れることがなく、はじかれたインク組成物15が開口部13内に転がり込む。

【0031】インク組成物15の吐出量は、開口部13の大きさ、形成しようとする正孔注入/輸送層の厚さ、インク組成物中15の正孔注入/輸送層材料の濃度等により決定される。また、インク組成物15は1回のみならず、数回に分けて同一の開口部13に吐出しても良い。この場合、各回におけるインク組成物15の量は同一でも良く、各回毎にインク量を変えても良い。更に同一の開口部13内の同一箇所のみならず、各回毎に開口部13内の異なる箇所にインク組成物15を吐出しても良い。

【0032】次に、図3に示すように、吐出後のインク組成物15を乾燥処理してインク組成物15に含まれる極性溶媒を蒸発させることにより、正孔注入/輸送層16を形成する。この乾燥処理は、例えば窒素雰囲気中、室温で圧力を133:3Pa(1 Torr)程度にして行う。圧力が低すぎるとインク組成物15が突沸してしまうので好ましくない。また、インク組成物15はバンク12の隔壁面にも若干残留して付着するが、温度が室温を越えると、極性溶媒の蒸発速度が高まり、この残留付着量が過剰になってしまう。したがって、乾燥処理の温度は室温以下とすることが好ましい。乾燥処理後は、窒素中、好ましくは真空中で200℃で10分程度加熱する熱処理を行うことで、正孔注入/輸送層16内に残存する極性溶媒や水を除去することが好ましい。

【0033】上記の正孔注入/輸送層形成工程では、吐出されたインク組成物15が、親インク性の透明電極11及び無機物バンク層12aの露出面部になじむ一方で、撥インク処理された有機物バンク層12bにはほとんど付着しないので、インク組成物15が有機物バンク層12bの上に誤って吐出された場合でも、インク組成物15がはじかれて透明電極11及び無機物バンク層12aの露出面部に転がり込む。これにより、透明画素電極電極11上に正孔注入/輸送層16を確実に形成することができる。

【0034】次に、発光層形成工程に先立ち表面改質工程を行う。すなわち、発光層形成工程では、正孔注入/輸送層16の再溶解を防止するために、発光層形成の際に用いるインク組成物の溶媒として、正孔注入/輸送層16に対して不溶な非極性溶媒を用いる。しかしその一方で正孔注入/輸送層16は、非極性溶媒に対する親和性が低いため、非極性溶媒を含む発光層のインク組成物を正孔注入/輸送層16上に吐出しても、正孔注入/輸送層16によりインク組成物がはじかれ、正孔注入/輸送層16と発光層とを密着させることができなくなるか、あるいは発光層を均一に塗布できないおそれがある。そこで、非極性溶媒に対する正孔注入/輸送層16の表面の親和性を高めるために、発光層形成の前に表面改質工程を行うことが好ましい。

【0035】表面改質工程は、発光層形成の際に用いるインク組成物の非極性溶媒と同一溶媒またはこれに類する溶媒である表面改質用溶媒を、インクジェット法、スピンコート法またはディップ法により正孔注入/輸送層16上に塗布した後に乾燥することにより行う。インクジェット法による塗布は、インクジェットヘッドに表面改質用溶媒を充填し、インクジェットヘッドの吐出ノズルを正孔注入/輸送層16に対向させ、インクジェットヘッドと基板10とを相対移動させながら、表面改質用溶媒を正孔注入/輸送層16上に吐出することにより行う。また、スピンコート法による塗布は、基板10を例えば回転ステージ上に載せ、上方から表面改質用溶媒を基板10上に滴下した後、基板10を回転させて表面改質用溶媒を基板10上の正孔注入/輸送層16の全体に広げることにより行う。なお、表面改質用溶媒は撥インク処理された有機物バンク層12b上にも一時的に広がるが、回転による遠心力で飛ばされてしまい、正孔注入/輸送層16上のみに塗布される。更にディップ法による塗布は、基板10を例えば表面改質用溶媒に浸漬させた後に引き上げて、表面改質用溶媒を正孔注入/輸送層16の全体に広げることにより行う。この場合も表面改質用溶媒が撥インク処理された有機物バンク層12b上に一時的に広がるが、引き上げの際に表面改質用溶媒が有機物バンク層12bからはじかれて正孔注入/輸送層16のみに塗布される。

【0036】ここで用いる表面改質用溶媒としては、イ



ンク組成物の非極性溶媒と同一なものとして例えば、シクロヘキシルベンゼン、ジハイドロベンゾフラン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等を例示でき、インク組成物の非極性溶媒に類するものとして例えば、トルエン、キシレン等を例示できる。特に、インクジェット法により塗布する場合には、ジハイドロベンゾフラン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、またはこれらの混合物、特にインク組成物と同じ溶媒混合物等を用いることが好ましく、スピンコート法またはディップ法による場合は、トルエン、キシレン等が好ましい。

【0037】乾燥は、インクジェット法で塗布した場合はホットプレート上に基板10を載せて200℃以下の温度で加熱して表面改質用溶媒を乾燥させることが好ましく、スピンコート法またはディップ法による場合は、基板10に窒素を吹き付けるか、あるいは基板を回転させて基板10表面に気流を発生させることで乾燥させることが好ましい。

【0038】尚、表面改質用溶媒の塗布を、正孔注入／輸送層入層形成工程の乾燥処理の後に行い、塗布後の表面改質用溶媒を乾燥させた後に、正孔注入／輸送層形成工程の熱処理を行っても良い。

【0039】このような表面改質工程を行うことで、正孔注入／輸送層16の表面が非極性溶媒になじみやすくなり、この後の工程で、発光層材料を含むインク組成物を正孔注入／輸送層16に均一に塗布することができる。

【0040】尚、上記の表面改質用溶媒に、正孔輸送層材料として一般に用いられるアリアルアミン系化合物等を溶解してインク組成物とし、このインク組成物をインクジェット法により正孔注入／輸送層上に塗布して乾燥させることにより、正孔注入／輸送層上に極薄の正孔輸送層を形成しても良い。正孔輸送層の大部分は、後の工程で塗布する発光層に溶け込むが、一部が正孔注入／輸送層16と発光層の間に薄膜状に残存し、これにより正孔注入／輸送層16と発光層との間のエネルギー障壁を下げて正孔の移動を容易にし、発光効率を向上させることができる。

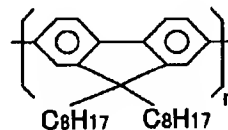
【0041】次に発光層形成工程では、インクジェット法により、有機エレクトロルミネッセンス材料等の溶質成分と溶媒とからなるインク組成物17a、17b、17c（17cは図示を省略）を、後述する順番に従って、表面改質後の正孔注入／輸送層16上に吐出した後乾燥処理及び熱処理して、発光層18a、18b、18cを順次形成する。

【0042】有機エレクトロルミネッセンス材料として

は、【化1】～【化5】に示すフルオレン系高分子誘導体や、（ポリ）パラフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリチオフェン誘導体、ペリレン系色素、クマリン系色素、ローダミン系色素、その他ベンゼン誘導体に可溶な低分子有機EL材料、高分子有機EL材料等も用いることができる。例えば、ルブレン、ペリレン、9,10-ジフェニルアントラセン、テトラフェニルプタジエン、ナイルレッド、クマリン6、キナクリドン等を用いることができる。なお、【化1】～【化5】においてnは重合度で、【化1】ではnは1000～50万、【化2】ではnは1000～50万、【化3】ではnは1000～50万、【化4】ではnは1000～50万、【化5】ではnは1000～50万である。また、【化5】においてRはH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>などである。

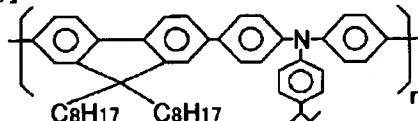
【0043】

【化1】



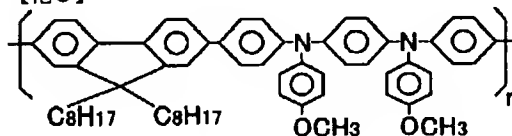
【0044】

【化2】



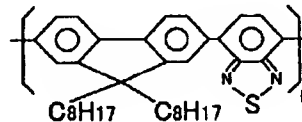
【0045】

【化3】



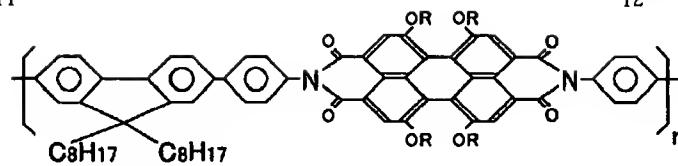
【0046】

【化4】



【0047】

【化5】



【0048】非極性溶媒としては、正孔注入／輸送層16に対して不溶なものが好ましく、例えば、シクロヘキシルベンゼン、ジハイドロベンゾフラン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等を用いることができる。このような非極性溶媒を発光層のインク組成物に用いることにより、正孔注入／輸送層16を再溶解させることなくインク組成物を塗布できる。なお、溶質成分としては、有機エレクトロルミネッセンス材料の他に、バインダー、界面活性剤、粘度調整剤等が適宜含まれていても差し支えない。

【0049】図4に示すように、インクジェットヘッド14に、インク組成物17aを充填し、インクジェットヘッド14の吐出ノズルを正孔注入／輸送層16に対向させ、インクジェットヘッド14と基板10とを相対移動させながら、吐出ノズルから1滴当たりの液量が制御されたインク滴として吐出し、インク組成物17aを正孔注入／輸送層16上に吐出する。この場合、吐出されたインク組成物17aは、正孔注入／輸送層16上に広がってなじむ一方で、撥インク処理された有機物バンク層12bにはほとんど付着しないので、インク組成物17aが有機物バンク層12bの上に誤って吐出された場合でも、インク組成物17aがはじかれて正孔注入／輸送層16上に転がり込む。これにより、正孔注入／輸送層16に密着してインク組成物17aの層を形成することができる。

【0050】インク組成物17aの量は、形成しようとする発光層18aの厚さ、インク組成物中の発光層材料の濃度等により決定される。また、インク組成物17aの滴下は1回のみならず、数回に分けて同一の正孔注入／輸送層16上に吐出しても良い。この場合、各回におけるインク滴の量は同一でも良く、各回毎にインク量を変えても良い。更に正孔注入／輸送層16の同一箇所のみならず、各回毎に正孔注入／輸送層16内の異なる箇所にインク滴を吐出しても良い。

【0051】次に、吐出後のインク組成物17aを乾燥処理することによりインク組成物に含まれる非極性溶媒を蒸発させて、図5に示すような発光層18aが形成される。乾燥条件は、例えば、窒素雰囲気中、室温で圧力を133.3Pa(1Torr)程度として5~10分行う条件としたり、40℃で窒素の吹き付けを5~10分行う条件としたりすることができる。その他の乾燥の手段としては、遠赤外線照射法、高温窒素ガス吹付法等を例示できる。

【0052】続けて、図6に示すように、インク組成物

17aの場合と同様にして、インク組成物17bを滴下、乾燥して発光層18bを形成し、最後にインク組成物17cを滴下、乾燥して、発光層18cを形成し、図7に示すように、3種類の発光層18a、18b、18cが形成された基板とする。

【0053】ここで、3種類の発光層18a、18b、18cの形成順序は、以下のように決定する。まず、有機エレクトロルミネッセンス材料の数が異なる場合には、有機エレクトロルミネッセンス材料の数が少ないものから順に行う。成分数の多い色の発光層を先に形成すると、後から形成した別の色の発光層のインク組成物から蒸発した溶媒蒸気によって、先に形成した発光層が再溶解して成分分離を起こすおそれがあるからである。また、インク組成物を構成する有機エレクトロルミネッセンス材料の数が同じ場合には、成膜後において相分離しにくいものから順に行う。この相分離のしにくさは、比較すべきインク組成物を同一の乾燥条件の下に乾燥して、得られた発光層の相分離の度合いを比較することにより判断することができる。このとき、同一の乾燥条件としては、自然放置、加熱乾燥、減圧乾燥があげられるが、特に自然放置を選択することが好ましい。相分離の度合いは、例えば得られた発光層による発光スペクトル中に、完全に相分離してしまったときに得られる波長の光がどの程度残存するかによって判断することができる。また、得られた発光層による発光スペクトル中における完全に相分離が生じなかったときに得られる波長の光の割合によって判断しても良い。

【0054】次に陰極形成工程では、発光層18a、18b、18c及び有機物バンク層12bの全面に、陰極19を形成する。陰極19は、複数の材料を積層して形成しても良い。例えば、発光層に近い側には仕事関数が小さい材料で形成することが好ましく、例えばCa、Ba等を用いることが可能であり、また材料によっては下部にLiFを薄く形成した方がよい場合もある。また、上部側(封止側)には下部側(発光層側)の陰極層よりも仕事関数が高いものが好ましく、例えばAl膜、Ag膜、Mg/Ag積層膜等からなることが好ましい。また、その厚さは、例えば100~1000nmの範囲が好ましく、特に200~500nm程度がよい。これらの陰極(陰極層)は、例えば蒸着法、スパッタ法、CVD法等で形成することが好ましく、特に蒸着法で形成することが、発光層18a、18b、18cの熱による損傷を防止できる点で好ましい。また、フッ化リチウムは、発光層18a、18b、18c上のみに形

成しても良く、特定の何れかの発光層上のみに形成しても良い。この場合、他の発光層には、カルシウムからなる陰極が接することとなる。また反射層上に、酸化防止のためにSiO、SiO<sub>2</sub>、SiN等の保護層を設けても良い。

【0055】最後に封止工程では、陰極19上の全面に熱硬化樹脂または紫外線硬化樹脂からなる封止材を塗布し、封止層20を形成する。さらに、封止層20上に封止用基板(図示せず)を積層する。封止工程は、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。大気中で行うと、反射層にピンホール等の欠陥が生じていた場合にこの欠陥部分から水や酸素等が陰極19に侵入して陰極19が酸化されるおそれがあるので好ましくない。このようにして、図8に示すような有機エレクトロルミネッセンス装置が得られる。

【0056】本実施形態によれば、有機エレクトロルミネッセンス材料の数が多いインク組成物の吐出成膜を、有機エレクトロルミネッセンス材料の数が少ないインク組成物よりも後から行うこととすると共に、有機エレクトロルミネッセンス材料の数が同じであるインク組成物の、基板に対する吐出順序を、インク組成物を構成する有機エレクトロルミネッセンス材料が成膜後において相分離しにくい順とした。そのため、吐出成膜後の再溶解による相分離を防ぐことができ、表示特性の優れた有機エレクトロルミネッセンス装置を製造することができる。

【0057】次に、上記実施形態で製造された有機エレクトロルミネッセンス装置備えた電子機器の具体例について説明する。図10(a)は、携帯電話の一例を示した斜視図である。図10(a)において、符号600は携帯電話本体を示し、符号601は表示部としての有機エレクトロルミネッセンス装置を示している。図10(b)は、ワープロ、パソコンなどの携帯型情報処理装置の一例を示した斜視図である。図10(b)において、符号700は情報処理装置、符号701はキーボードなどの入力部、符号703は情報処理装置本体、符号702は表示部としての有機エレクトロルミネッセンス装置を示している。図10(c)は、腕時計型電子機器の一例を示した斜視図である。図10(c)において、符号800は時計本体を示し、符号801は表示部としての有機エレクトロルミネッセンス装置を示している。本実施形態によれば、表示性能に優れた表示装置を備

えた電子機器とすることができる。

【0058】

【実施例】上記実施形態に沿って、実施例、比較例に係る有機エレクトロルミネッセンス装置を製造した。具体的な製造条件は下記のとおりであるが、発光層形成工程における順番以外の条件は、各実施例、比較例とも共通である。

【0059】(隔壁形成工程)ITOからなる透明画素電極上が開口するように、バンク層(隔壁)形成した。透明電極は70.5μmピッチでマトリクス状に形成されているので、バンク層(隔壁)の開口部も同様にマトリクス状に70.5μmピッチで形成されている。バンク層(隔壁)は、SiO<sub>2</sub>からなる無機物バンク層と、ポリイミドからなる有機物バンク層とを積層して形成した。それぞれのバンク層は、フォトリソグラフィ工程の後、エッチングすることにより形成した。バンク層の開口部の形状は円形とし、有機物バンク層の開口部の径は28μm、無機物バンク層の開口部の径は44μmとした。また、無機物バンク層の高さは、150nm、有機物バンク層の高さは2μmとした。

【0060】(プラズマ処理工程)親インク化工程としてO<sub>2</sub>プラズマ処理を行った。O<sub>2</sub>プラズマ処理の条件は、室温、大気圧下で、パワー300W、電極-基板間距離1mm、酸素ガス流量100ccm、ヘリウムガス流量10SLM、テーブル搬送速度10mm/sで行った。続けて撥インク化工程としてCF<sub>4</sub>プラズマ処理を行った。CF<sub>4</sub>プラズマ処理の条件は、CF<sub>4</sub>ガス流量100SCCM、ヘリウムガス流量10SLM、テーブル搬送速度3mm/sの往復で行った。

【0061】(正孔注入/輸送層形成工程)表1に示した正孔注入/輸送層用インク組成物(バイエル社製のバイロンPと、ポリエチレンスルホン酸の混合物)をインクジェットプリント装置のヘッド(エプソン社製MJ-930C)から15p1吐出しパターン塗布。真空中(1torr)、室温、20分という条件で溶媒を除去した。続けて、同じ正孔注入/輸送層用インク組成物を15p1吐出しパターン塗布した。真空中(1torr)、室温、20分という条件で溶媒を除去し、大気中、200℃(ホットプレート上)、10分の熱処理により正孔注入/輸送層を形成した。

【0062】

【表1】

## 正孔注入/輸送層用インク組成物

組成物	材料名	含有量 (wt%)
正孔注入/輸送材料	ハイトロンP	11.08
	ポリスチレンスルホン酸	1.44
極性溶媒	イソプロピルアルコール	10
	N-メチルピロリドン	27.48
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	50

【0063】(表面改質工程) 1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼンをインクジェットプリント装置(エプソン社製MJ-930C)から吐出して塗布し、その後、ホットプレート上において200℃以下の温度で加熱して乾燥させた。

【0064】(発光層形成工程) 表2～表4に示すインク組成物を調製した。表2は発光層(緑色)組成物、表\*

\*3は発光層(青色)組成物、表4は発光層(赤色)組成物を各々示すものである。なお、表中の化合物1, 2, 4, 5は、各々【化1】～【化5】として上述したものである。

【0065】

【表2】

組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物1	0.76 g
	化合物2	0.20 g
	化合物4	0.04 g
溶媒	1,2,3,4-テトラメチルベンゼン	100 ml

【0066】

※ ※【表3】

## 発光層(青)インク組成物

組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物1	1.00 g
溶媒	1,2,3,4-テトラメチルベンゼン	100 ml

【0067】

★ ★【表4】

## 発光層(赤)インク組成物

組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物1	0.7 g
	化合物2	0.2 g
	化合物5	0.1 g
溶媒	1,2,3,4-テトラメチルベンゼン	100 ml

【0068】①実施例1

まず、表3に示した1% (wt/vol) 濃度の発光層(青色)組成物をインクジェットプリント装置(エプソン社製MJ-930C)から、N<sub>2</sub>ガスをフローしながら

ら20 p l吐出し25℃、1 atmの条件で乾燥し、青色発光層を得た。次に、表2に示した1% (wt/vol) 濃度の発光層(緑色)組成物を、N<sub>2</sub>ガスをフローしながら隣の開口部13に20 p l吐出してから25

℃、1 atm の条件で乾燥し、緑色発光層を得た。

#### 【0069】②実施例 2

まず、表 3 に示した 1% (wt/vol) 濃度の発光層 (青色) 組成物をインクジェットプリント装置 (エプソン社製 MJ-930C) から、N<sub>2</sub>ガスをフローしながら 20 p l 吐出してから 25℃、1 atm の条件で乾燥し、青色発光層を得た。次に、表 4 に示した 1% (wt/vol) 濃度の発光層 (赤色) 組成物を、N<sub>2</sub>ガスをフローしながら隣の開口部 13 に 20 p l 吐出してから 25℃、1 atm の条件で乾燥し、赤色発光層を得た。次に、表 2 に示した 1% (wt/vol) 濃度の発光層 (緑色) 組成物を、N<sub>2</sub>ガスをフローしながら、さらに隣の開口部 13 に 20 p l 吐出してから 25℃、1 atm の条件で乾燥し、緑色発光層を得た。

#### 【0070】③比較例

まず、表 2 に示した 1% (wt/vol) 濃度の発光層 (緑色) 組成物をインクジェットプリント装置 (エプソン社製 MJ-930C) から、N<sub>2</sub>ガスをフローしながら 20 p l 吐出してから 25℃、1 atm の条件で乾燥し、緑色発光層を得た。次に、表 3 に示した 1% (wt/vol) 濃度の発光層 (青色) 組成物を、N<sub>2</sub>ガスをフローしながら隣の開口部に 20 p l 吐出してから 25℃、1 atm の条件で乾燥し、青色発光層を得た。

【0071】(陰極形成工程) 陰極層として、蒸着法により 2 nm の LiF 層を形成した後、さらに、蒸着法により 20 nm のカルシウム層を形成した。その後さらに陰極層としてスパッタリング法により 200 nm のアルミニウム層を形成した。

【0072】(封止工程) 陰極上の全面にエポキシ樹脂からなる封止材を塗布し、封止層を形成した。さらに、封止層上に封止用基板を積層し、各実施例、比較例に係る有機エレクトロルミネッセンス装置とした。

【0073】(評価) 図 9 に比較例と実施例 1 に係る有機エレクトロルミネッセンス装置の緑色発光層の発光スペクトルを示す。図 9 (A) に示すように、比較例の緑色発光層は、化合物 1 由来の青色発光 (430 nm) が残り、斑のある水色発光を示した。これに対して、図 9 (B) に示すように、実施例 1 の緑色発光層は、緑色の蛍光発光 (530 nm) の、ほぼ均一なスペクトルを示した。また、比較例、実施例 1 共に、青色発光層は、化合物 1 由来の青色発光 (430 nm) の均一なスペクトルを示した。このことから、有機エレクトロルミネッセンス材料の数が少ない発光層から順に形成することの有効性が確認された。

【0074】次に、実施例 2 に係る有機エレクトロルミネッセンス装置は、青色発光層 (430 nm)、赤色発光層 (640 nm)、緑色発光層 (530 nm)、のいずれも均一なスペクトルを示した。発光層 (赤色) 組成物と発光層 (緑色) 組成物とは、共に有機エレクトロルミネッセンス材料の数が 3 であるが、両組成物相分離の

しにくさを N<sub>2</sub>フロー乾燥の条件で比較したところ、発光層 (赤色) 組成物の方が相分離しにくかった。このことから、有機エレクトロルミネッセンス材料の数が同じ場合には、成膜後において相分離しにくい発光層から順に形成することの有効性が確認された。

#### 【0075】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法によれば、吐出成膜後の再溶解による相分離を防ぐことができ、表示特性の優れた有機エレクトロルミネッセンス装置を製造することができる。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス装置は、均一な発光層を有し、表示作成に優れた有機エレクトロルミネッセンス装置とすることができる。また、本発明の電子機器は、表示性能に優れた表示装置を備えた電子機器とすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法の工程を示す断面図である。

【図 2】 本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法の工程を示す断面図である。

【図 3】 本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法の工程を示す断面図である。

【図 4】 本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法の工程を示す断面図である。

【図 5】 本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法の工程を示す断面図である。

【図 6】 本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法の工程を示す断面図である。

【図 7】 本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法の工程を示す断面図である。

【図 8】 本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス装置の製造方法の工程を示す断面図である。

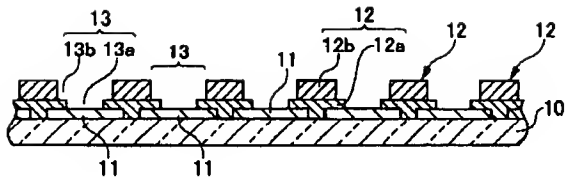
【図 9】 本発明の比較例及び実施例に係る緑色発光層の発光スペクトル。(A) は比較例の発光スペクトルであり、(B) は実施例の発光スペクトルである。

【図 10】 本発明に係る製造方法によって製造された有機エレクトロルミネッセンス装置を備える電子機器を示す斜視図である。

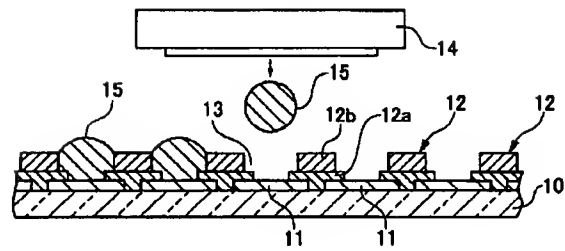
#### 【符号の説明】

- 10. ガラス基板
- 11. 透明電極
- 12. バンク層
- 13. 開口部
- 14. インクジェットヘッド
- 15. インク組成物 (正孔注入/輸送用)
- 16. 正孔注入/輸送層
- 17. インク組成物 (発光層用)
- 18. 発光層
- 19. 陰極
- 20. 封止層

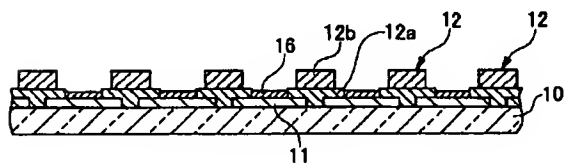
【図1】



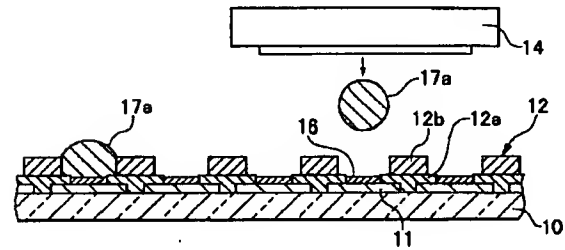
【図2】



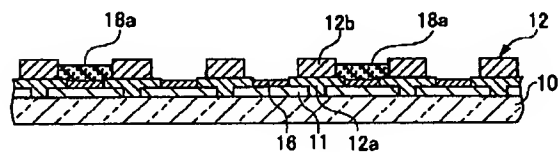
【図3】



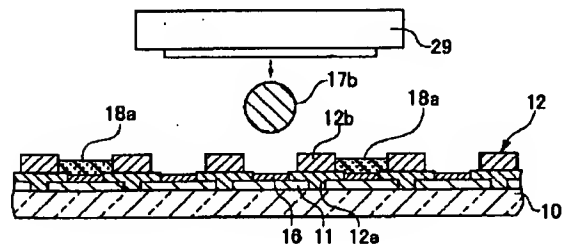
【図4】



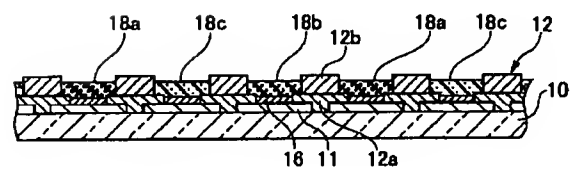
【図5】



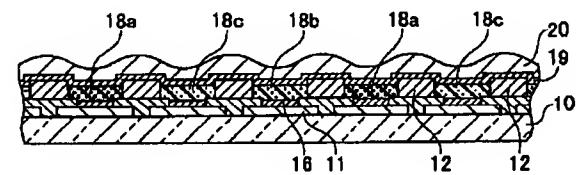
【図6】



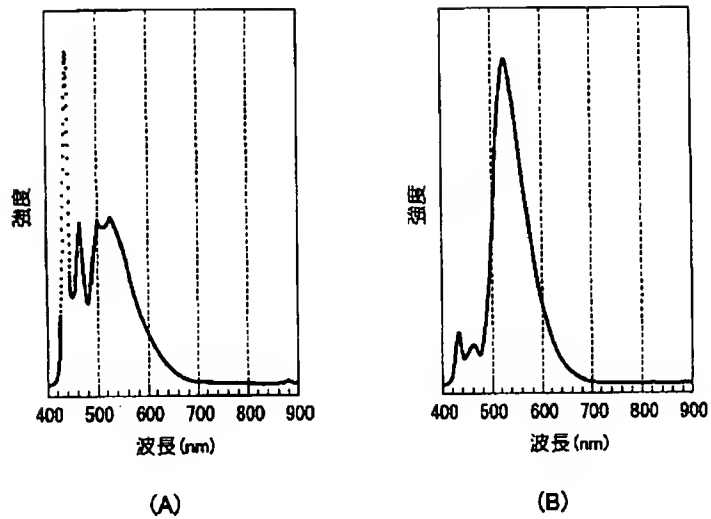
【図7】



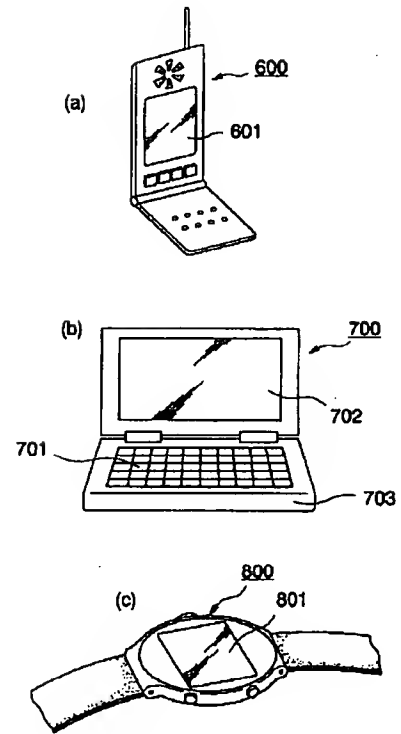
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 B 33/14  
33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14  
33/22

ターム(参考)

A  
D  
Z

F ターム(参考) 3K007 AB04 AB17 AB18 BA06 CA01  
CB01 DA01 DB03 EB00 FA01  
5C094 AA08 AA43 AA48 BA12 BA27  
CA19 CA24 DA13 EA05 EB02  
FA01 FA02 FB01 FB20 GB10  
5G435 AA04 AA17 BB05 CC09 CC12  
HH01 HH20 KK05 KK10